

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



557698

(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/105053 A1

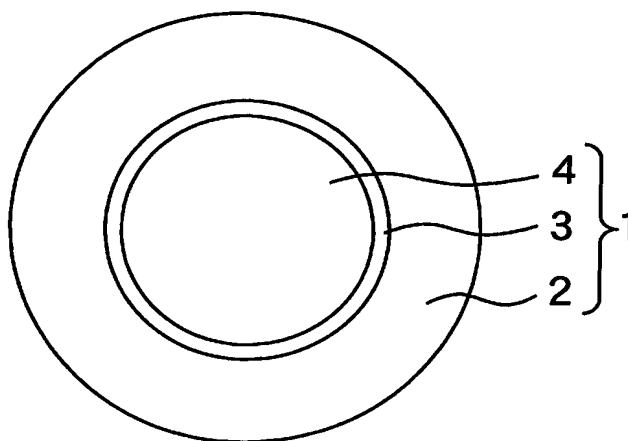
- (51) 国際特許分類⁷: H01B 5/00, H01L 21/60, H05K 3/34
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007407
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 24 日 (24.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-145160 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP). 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 住川 雅人

- (SUMIKAWA, Masato) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内 Osaka (JP). 村山 里奈 (MURAYAMA, Rina) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内 Osaka (JP). 小川 将志 (OGAWA, Masashi) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内 Osaka (JP). 松下 清人 (MATSUSHITA, Kiyoto) [JP/JP]; 〒5288585 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社滋賀水口工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE BALL, METHOD OF FORMING ELECTRODE OF ELECTRONIC PART, ELECTRONIC PART AND ELECTRONIC EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 導電性ボール、電子部品の電極の形成方法および電子部品ならびに電子機器



(57) Abstract: Conductive ball part (1) is produced by applying a coating layer composed of Cu layer (3) and layer of Sn-5.5Ag alloy of noneutectic composition (2) onto approximately spherical core (4) constituted of a nonmetallic material. The conductive ball part (1) is arranged through a flux on a land of electronic part, and reflow thereof is carried out at heating temperature whose peak temperature reaches 250 to 260°C. The Sn-5.5Ag alloy of noneutectic composition is conditioned into a state in which solid phase portions and liquid crystal portions coexist to thereby attain relative reduction of fluidity with the result that an SnCu layer formed on the surface of the Cu layer (3) is fixed on the land without exposure. An electrode can be formed without exposure of the SnCu layer of relatively poor solder wettability. Joint zone of excellent electrical conduction and mechanical strength can be formed between the electronic part and a circuit board.

[続葉有]

WO 2004/105053 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

導電性ボール部1は、非金属材料からなる略球状の核4を、Cu層3と非共晶組成のSn-5.5Ag合金層2とからなる被覆層で被覆して形成する。導電性ボール部1を、電子部品のランド上にフラックスを介して配置し、ピーク温度が250～260℃に達する加熱温度でリフローを行なう。非共晶組成のSn-5.5Ag合金を、固相部分と液晶部分とが共存する状態にして流動性を比較的少なくして、Cu層3の表面に形成されるSnCu層を露出することなくランドに固定する。はんだ濡れ性が比較的悪いSnCu層を露出することなく電極を形成できる。この電子部品と、回路基板との間に、良好な電気伝導性および機械的強度を有する接続部を形成できる。

明 細 書

導電性ボール、電子部品の電極の形成方法および電子部品ならびに電子機器

5 技術分野

本発明は、導電性ボール、電子部品の電極の形成方法および電子部品ならびに電子機器に関する。

背景技術

- 10 近年、携帯電話や携帯情報機器等に代表される電子機器の小型化、軽量化の要求に伴い、電子部品の小型化、高密度化が図られている。このため、L S I（大規模集積回路）チップを電子部品として回路基板に直接搭載するベアチップ実装構造や、形状および寸法をL S Iチップに極力近づけたいわゆるチップサイズパッケージ（：Chip Size Package 以下、C S Pという）の電子部品を回路基板
- 15 に実装する実装構造が提案されている。これらの実装構造では、実装密度を高密度にするため、電子部品の底面に電極を配置した構造が特徴である。

- 上記実装構造においては、上記ベアチップまたはC S P等の電子部品と、この電子部品が実装される回路基板との間の熱膨張係数の不整合により、上記電子部品と回路基板との接続部に、熱応力に起因する熱歪みが発生する。この歪みによって、上記接続部を形成する金属に疲労が生じて亀裂が発生し、最終的には接続部が破断に至り、この電子部品が搭載された電子機器の動作不良を招来するという問題が発生する。このような問題を防止するため、接続部における熱応力を緩和する熱応力緩和構造が必要であるが、このような熱応力緩和構造は、電子部品の軽薄短小化や多ピン化が進むほど、設け難いという問題がある。

- 25 図6は、従来の電子部品と回路基板との間の接続部を示した断面図である（例えば特開2000-315707号公報（第2図）参照）。図6において、5は電子部品、6は電子部品のランド、11は回路基板、12は回路基板のランド、14ははんだによる接続部である。図6に示すような構造に、温度の上昇と下降とを繰り返す熱サイクルが作用すると、上記電子部品5と回路基板11との熱膨

張係数の違いから、接続部 1 4 に金属疲労が生じる。この金属疲労により亀裂が発生して接続部 1 4 が破断して、断線に至る場合がある。上記接続部 1 4 に、実装時に良好なはんだ接続が得られている場合であっても、上記電子部品 5 と回路基板 1 1 との膨張係数の差が大きい場合、例えば、上記電子部品 5 が殆ど S i

5 (シリコン) チップで形成されたウエハレベル C S P であると共に、上記回路基板 1 1 が有機材料からなるプリント基板である等の場合には、上記断線の問題が発生し得る。

このような問題を防止するため、最近、図 7 に示すような導電性ボールが提案されている（例えば特開 2 0 0 1 - 9 3 3 2 9 号公報参照）。この導電性ボール
10 1 は、高分子からなる略球状の核 4 と、この核 4 の表面を被覆する C u （銅）層 3 と、この C u 層 3 の表面を被覆すると共に、S n P b （錫，鉛）からなるはんだ層 1 6 とを備える。この導電性ボール 1 を用いて、図 8 に示すように、電子部品 5 と回路基板 1 1 との間に接続部 1 4 を形成するようにしている。図 8 の接続部 1 4 は、上記核 4 によって、上記電子部品 5 と回路基板 1 1 との間のギャップ
15 を図 6 におけるよりも広く保持し、また、上記電子部品 5 と回路基板 1 1 との熱膨張係数の不整合に起因する熱応力を緩和することにより、この接続部 1 4 の亀裂、破断を防止するようにしている。

図 9 A, B, C は、図 7 の導電性ボール 1 を用いて図 8 の接続部 1 4 を形成する方法を示した工程図である。まず、図 9 A に示すように、電子部品 5 のランド
20 6 上に、導電性ボール 1 をフラックス 7 の粘性によって仮固定する。この導電性ボール 1 に上記はんだ層 1 6 の融点以上の温度を与えて、このはんだ層 1 6 のリフローによって、図 9 B に示すような外部電極 8 を形成する。この外部電極 8 は、非金属の上記核 4 を有する複合電極である。

上記電子部品は、図 9 B と同様の外部電極が形成された他の多数の電子部品と共に、上記回路基板 1 1 に搭載される。この搭載工程においては、回路基板 1 1 のランド 1 2 上にはんだペーストが供給され、このランド上のペーストに、上記電子部品の外部電極 8 の先端が配置される。このときの様子を図 9 C に示す。図
25 9 C において、1 3 が回路基板上に供給されたはんだペーストである。

図 9 C に示した状態で、上記回路基板および電子部品を、上記はんだペースト

1 3 およびはんだ部 1 0 の融点以上の温度、典型的には 2 3 0℃から 2 5 0℃程度の温度に加熱して、図 8 に示すようなはんだ接続部 1 4 を形成する。

しかしながら、上記従来の導電性ボール 1 を用いた場合、電子部品 5 と回路基板 1 1 との間に、図 1 0 に示すような接続不良が生じるという問題がある。図 1 0 において、上記電子部品の外部電極のはんだ層 1 0 と、上記回路基板のランド 1 2 上のはんだとが混じり合わないで、界面 1 7 が形成されている。この界面 1 7 によって、上記電子部品 5 と回路基板 1 1 との間の接続部に十分な電気伝導性
5 得られないという問題がある。また、上記界面 1 7 によって、接続部の機械的強度が非常に弱くなるという問題がある。上記界面 1 7 が形成された接続部は、
10 電気伝導性が十分得られた場合であっても、機械的強度が非常に弱いので断線し易くて、信頼性が悪いという問題がある。

そこで、本発明の目的は、電子部品と回路基板との間に、良好な電気伝導性および機械的強度を有する接続部を形成できる導電性ボールおよび外部電極の形成方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者は、電子部品と回路基板との接続部分について、非金属材料からなる核を有する導電性ボールを用いた場合に生じる接続不良は、上記電子部品に外部電極を形成した時点でその原因が内在していることを発見した。

例えば、従来の技術において外部電極を形成する場合、図 9 A のように電子部品 5 のランド 6 上の導電性ボール 1 を加熱して、この導電性ボールのはんだ層 1 6 をリフローすると、図 1 1 の模式図に示すように、Cu 層 3 の表面に Sn Cu 化合物層 9 が形成される。この Sn Cu 化合物は、上記 Cu 層 3 の Cu と、はんだ層 1 6 に含まれる Sn とで生成されたものであり、はんだ濡れ性が比較的悪い。
20 したがって、上記はんだ層 1 0 が溶融した溶融はんだは、図 1 1 に示すようにランド 6 側に流れ落ち、これによって、上記ランド 6 の反対側である外部電極 8 の先端に、上記 Sn Cu 層 9 が露出する。Sn Cu は、酸化によってはんだ濡れ性が大幅に悪化する。したがって、上記外部電極 8 の先端に露出した Sn Cu 層 9 は、回路基板 5 側のはんだと殆ど混じり合わなくて図 1 0 のような界面 1 7 が生
25

じて、電子部品 5 と回路基板 1 1 との間の接続部に不良が生じるのである。このような接続部の不良の原因の発見に基いて、本発明がなされた。

本発明の導電性ボールは、略球状をなすと共に、非金属材料からなる核と、

上記核の表面を被覆すると共に、2 以上の金属層で形成された被覆層とを備え、

5 上記被覆層を形成する第 1 の金属層は、S n を含むと共に非共晶組成を有する第 1 の合金からなり、

 上記被覆層を形成する第 2 の金属層は、C u または N i の少なくとも一方を含む第 2 の合金からなる。

 上記構成によれば、上記被覆層を形成する第 1 の金属層は第 1 の合金からなり、
10 この第 1 の合金は非共晶組成を有する。したがって、この第 1 の合金は、固相線と液相線との 2 つの融点を有するので、上記固相線と液相線との間に相当する温度の下では、固相部分と液相部分とが共存する状態になる。この状態の上記第 1 の合金は、完全に溶融した状態よりも流動性が少ない。したがって、本発明の導電性ボールを、例えば電子部品のランドにフラックスを含む物質を介在させて配置して、上記固相線と液相線との間に相当する温度で加熱することによって、上記第 1 の合金は、上記核および第 2 の金属層を覆った状態を保持して流動して、
15 上記電子部品のランド上のはんだと混じり合う。その結果、この導電性ボールによって例えば電子部品の電極を形成した場合、従来におけるような第 2 の金属層等の露出に起因する接続不良が回避され、また、上記電極を電子部品のランドに
20 十分な強度で固定される。

 また、上記第 2 の金属層を形成する第 2 の合金は、C u または N i の少なくとも一方を含むので、第 1 の金属層を形成する第 1 の合金の少なくとも一部が溶融したとき、この第 1 の合金と良好に馴染んで、上記核と被覆層とを良好に一体に保持できる。

25 また、上記非金属材料からなる核は、例えば樹脂などで形成することによって所定の弾性が得られるので、この導電性ボールによって例えば電子部品と回路基板との接続部を形成した場合、この接続部に生じる応力が、上記核によって有効に緩和されて、この接続部の亀裂や断線が効果的に防止される。

 一実施形態の導電性ボールは、上記第 1 の合金は、組成における S n の割合が

減少した場合に液相線温度が上昇する組成を有する。

上記実施形態によれば、上記導電性ボールが、上記第1の合金の固相線と液相線との間に相当する所定温度に加熱された場合、この第1の合金に含まれるS_nが、第2の金属層に含まれる金属と反応すること等によって、組成におけるS_nの割合が減少する。しかしながら、この第1の合金は、上記S_nの組成割合の減少によって液相線温度が上昇するので、固相部分と液相部分とが共存する状態が安定して保持される。その結果、上記第1の合金は、比較的少ない流動性が安定して保持されて、上記第2金属層等の露出が生じることが、確実に防止される。

1 実施形態の導電性ボールは、その構成元素が金属間化合物を形成する組成よりも共晶組成に近い組成を有する。

合金は、共晶組成から幾分ずれた組成の場合、いずれか優勢な元素の固溶体が初晶として早く晶出するが、この初晶以外の部分は共晶組成の場合と同様の微細な結晶粒を有する組織となる。その合金組織は、機械的特性に優れ、実用に供するに望ましいものである。

15 合金が金属間化合物を生成する構成元素からなる場合、金属間化合物の融点以下の温度では、合金組織中にその金属間化合物が生成している。金属間化合物そのものは、一般に硬くて脆い特性を有し、接合部材としては適さないとされている。

20 ここにおいて、上記実施形態によれば、上記第1の合金は、金属間化合物組成よりも共晶点側の組成を有するので、金属間化合物とともに共晶組成と同様の合金組織が現れるため、機械的強度に優れ、高い信頼性を有する。

1 実施形態の導電性ボールは、上記第1の合金は、液相線温度が240℃以上である組成を有する。

25 上記導電性ボールを、例えばリフローによって、例えば電子部品のCuやNiを用いて形成されたランドに固定する場合、まず良好な接続が確保される加熱温度条件が必要である。特にランド上のNiとはんだ部材との接続を行う場合には、240℃以上の温度が必要とされている。

上記実施形態によれば、上記第1の合金は、液相線温度が240℃以上である組成を有するので、240℃以上のリフロー接続に対して、固相部分と液相部分

とが共存する比較的流動性の少ない状態を実現することができる。その結果、この導電性ボールを用いて上記電子部品に電極を形成し、その電子部品を回路基板に実装するときに、上記電極と回路基板電極との間の接続不良等が、有効に防止される。

- 5 1 実施形態の導電性ボールは、上記第 1 の合金は、液相線温度が 260℃以上である組成を有する。

10 上記導電性ボールを、例えばリフローによって、例えば電子部品に Cu および Ni を用いて形成されたランドに固定する場合、その加熱温度は、上記電子部品自体が耐えることができ、金属間化合物の過度な生成によって接続強度の低下が生じないような温度である必要がある。その温度は、電子部品の種類や接合金属の種類にもよるが、一般的には、260℃以下の温度が望ましい。

15 上記実施形態によれば、上記第 1 の合金は、液相線温度が 260℃以上である組成を有するので、260℃以下のリフロー接続に対して、決して液相線温度を越えることがない。したがって、固相部分と液相部分とが共存する比較的流動性が低い状態が有効に保持される。その結果、この導電性ボールを用いて上記電子部品に電極を形成した場合、この電子部品の破損や、上記第 1 合金と上記ランドとの接続強度の低下を防止できる。さらに、その電子部品を回路基板に実装するときに、上記電極と回路基板電極との間の接続不良等が、有効かつ確実に防止される。

- 20 一実施形態の導電性ボールは、上記第 1 の合金は、Ag を含み、組成における上記 Ag の割合が、3.5 重量% よりも大きいことを特徴としている。

 上記実施形態によれば、上記導電性ボールを用いて例えば電極を形成し、この電極を例えば回路基板などに接続した場合、この接続部は良好な強度と耐熱性を奏することができる。

- 25 また、上記第 1 の合金は、組成における上記 Ag の割合が、3.5 重量% よりも大きいので、この第 1 の合金に含まれる Sn の組成割合が減少した場合、液相線温度が上昇するから、例えばリフロー時に固相部分と液相部分とが共存する状態が有効に保持されて、この導電性ボールを用いて形成された例えば電極は、不良が有効に防止される。

また、上記A gを含む第1の合金は、従来はんだに多く用いられたS n P b合金に対して、共晶組成における融点が比較的近いので、上記S n P b合金を用いた導電性ボールを、本実施形態の導電性ボールによって、容易に代替できる。

5 一実施形態の導電性ボールは、上記第1の合金は、A gを含み、組成における上記A gの割合が、4重量%以上であることを特徴としている。

上記実施形態によれば、上記導電性ボールを用いて例えば電極を形成し、この電極を例えば回路基板などに接続した場合、この接続部は良好な強度と耐熱性を奏することができる。

10 また、上記第1の合金は、組成における上記A gの割合が、4重量%以上であるから、合金の液相線温度は240℃以上である。この導電性ボールを、例えば、電子部品の外部電極材料として使用した場合、電子部品のランドに多用される例えばN iに対して良好な接続を確保するためのリフロー温度以上の温度において、固相部分と液相部分とが共存する状態が存在し、この状態が有効に保持される。したがって、この導電性ボールを用いて形成された例えば電極は、不良が有効に
15 防止される。

一実施形態の導電性ボールは、上記第1の合金は、A gを含み、組成における上記A gの割合が、5.5重量%以上であることを特徴としている。

上記実施形態によれば、上記導電性ボールを用いて例えば電極を形成し、この電極を例えば回路基板などに接続した場合、この接続部は良好な強度と耐熱性を
20 奏することができる。

また、上記第1の合金は、組成における上記A gの割合が、5.5重量%以上であるから、合金の液相線温度は260℃以上である。この導電性ボールを、例えば、電子部品の外部電極材料として使用した場合、典型的なリフロー温度以上の温度において、固相部分と液相部分とが共存する状態が存在し、この状態が有効に保持される。なお、上記典型的なリフロー温度とは、電子部品の耐熱上限温度や電子部品のランドとの接続における過度な金属間化合物の生成による接続強度劣化を考慮した温度である。したがって、この導電性ボールを用いて形成された例えば電極は、リフロー時に、上記電子部品に熱による悪影響を与えることなく、また、接続強度劣化を招くことなく、有効かつ確実に不良が防止される。
25

1 実施形態の導電性ボールは、上記第1の合金は、組成における上記A gの割合が、75重量%よりも小さい。

上記実施形態によれば、上記第1の合金は、組成にSnおよびAgを有し、上記Agの割合が75重量%よりも小さいので、非共晶組成であり、かつ、組成におけるSnの割合が減少した場合に液相線温度が上昇する組成であり、さらに、SnとAgとの金属間化合物であるAg₃Snの組成よりも共晶組成に近い組成である。したがって、合金中に共晶組織を有するので、良好な強度が得られる。

特に、上記Agの割合が、3.5重量%よりも大きく、75重量%よりも小さい場合、リフロー時における固相部分と液相部分との共存が確実に保持できる点で、好ましい。

また、上記Agの割合が、4重量%よりも大きく、75重量%よりも小さい場合、Niに対して良好な接続が確保できるリフロー温度の下で、固相部分と液相部分との共存が保持できる点で、好ましい。

また、上記Agの割合が、5.5重量%よりも大きく、75重量%よりも小さい場合、リフロー温度を、電子部品の耐熱上限温度とした場合や、金属間化合物の生成による接続強度劣化を回避可能な温度とした場合において、リフロー時における固相部分と液相部分との共存が保持できる点で、好ましい。

1 実施形態の導電性ボールは、上記第1の合金は、組成における上記Agの割合が、37重量%以下である。

上記実施形態によれば、上記第1の合金は、組成にSnおよびAgを有し、上記Agの割合が37重量%以下であるので、非共晶組成であり、かつ、組成におけるSnの割合が減少した場合に液相線温度が上昇する組成であり、さらに、SnとAgとの金属間化合物であるAg₃Snの組成よりも共晶組成に近い組成である。また、上記第1の合金は、接続部材として適度な延性を有するSnマトリックスに対して、硬くて接合部材に不適なAg₃Sn組織が50%以下となる。したがって、接合部材として優れた強度および信頼性が得られる。

特に、上記Agの割合が、3.5重量%よりも大きく、37重量%よりも小さい場合、リフロー時における固相部分と液相部分との共存が確実に保持できる点で、好ましい。

また、上記A gの割合が、4重量%よりも大きく、37重量%よりも小さい場合、Niに対して良好な接続が確保できるリフロー温度の下で、固相部分と液相部分との共存が保持できる点で、好ましい。

5 また、上記A gの割合が、5.5重量%よりも大きく、37重量%よりも小さい場合、リフロー温度を、電子部品の耐熱上限温度とした場合や、金属間化合物の生成による接続強度劣化を回避可能な温度とした場合において、リフロー時における固相部分と液相部分との共存が保持できる点で、好ましい。

1 実施形態の導電性ボールは、上記第1の合金は、組成における上記A gの割合が、6.5重量%以下である。

10 上記実施形態によれば、上記第1の合金は、組成にSnおよびAgを有し、上記Agの割合が6.5重量%以下であるので、非共晶組成であり、かつ、組成におけるSnの割合が減少した場合に液相線温度が上昇する組成である。さらに、SnとAgとの金属間化合物であるAg₃Snの組成よりも共晶組成に近い組成であって、Agの割合が3.5重量%である共晶組成に十分に近い。したがって、
15 共晶組成の場合と略同等の機械的特性が得られる。

特に、上記Agの割合が、3.5重量%よりも大きく、6.5重量%よりも小さい場合、リフロー時における固相部分と液相部分との共存が確実に保持できる点で、好ましい。

20 また、上記Agの割合が、4重量%よりも大きく、6.5重量%よりも小さい場合、Niに対して良好な接続が確保できるリフロー温度の下で、固相部分と液相部分との共存が保持できる点で、好ましい。

25 また、上記Agの割合が、5.5重量%よりも大きく、6.5重量%よりも小さい場合、リフロー温度を、電子部品の耐熱上限温度とした場合や、金属間化合物の生成による接続強度劣化を回避可能な温度とした場合において、リフロー時における固相部分と液相部分との共存が保持できる点で、好ましい。

本発明の電子部品の電極の形成方法は、上記導電性ボールを、電子部品のランドに配置する工程と、

上記電子部品のランドに配置された導電性ボールを加熱する工程とを含み、

上記導電性ボールを加熱する最大温度は、上記第1の合金の液相線温度以下で

あることを特徴としている。

上記構成によれば、上記導電性ボールを、電子部品のランドに配置し、この電子部品のランドに配置された導電性ボールを加熱する。上記導電性ボールを加熱する最大温度は、上記第1の合金の液相線温度以下であるので、上記第1の合金は、固相部分と液相部分とが共存する状態になる。この状態の上記第1の合金は、完全に熔融した状態よりも流動性が少ないので、この第1の合金は、上記核および第2の金属層を覆った状態を保持して流動し、上記電子部品のランドに良好な強度をなして固定されて、電極が形成される。その結果、上記電極は、従来におけるような第2の金属層等の露出に起因する接続不良が効果的に防止され、しかも、上記電子部品のランドに十分な強度で固定される。

また、上記非金属材料からなる核は、例えば樹脂などで形成することによって所定の弾性が得られるので、上記電子部品に形成された電極は、例えば回路基板に接続された場合、上記電子部品と回路基板との間の接続部に生じる応力を、上記核によって有効に緩和できて、この接続部の亀裂や断線が効果的に防止できる。

本発明の電子部品の電極の形成方法は、上記導電性ボールまたは電子部品のランドの少なくとも一方に、第3の合金を含む接続部材を配置する工程と、

上記導電性ボールを、上記電子部品のランドに配置する工程と、

上記導電性ボールおよび上記接続部材を加熱する工程とを含み、

上記導電性ボールおよび上記接続部材を加熱する最大温度は、上記導電性ボールの第1の合金の液相線温度以下であり、かつ、上記接続部材の第3の合金の液相線温度以上である。

上記構成によれば、上記導電性ボールまたは電子部品のランドの少なくとも一方に、第3の合金を含む接続部材を配置する。上記導電性ボールを、上記電子部品のランドに配置する。続いて、上記導電性ボールおよび上記接続部材を加熱する。上記導電性ボールおよび上記接続部材を加熱する最大温度は、上記導電性ボールの第1の合金の液相線温度以下であるので、この第1の合金は、固相部分と液相部分とが共存する状態が保持されて、流動性が比較的小さくなる。したがって、上記第1の合金は、上記核および第2の金属層を覆った状態を保持して流動できて、例えば上記第2の金属層表面に形成される金属化合物が露出すること等

に起因する接続不良が、効果的に防止される。さらに、上記導電性ボールおよび上記接続部材を加熱する最大温度は、上記第3の合金の液相線温度以上であるので、この第3の合金を含む接続部材は、十分に溶融して、上記電子部品のランドおよび導電性微粒子の第1の金属層と、十分な強度をなして接続される。その結果、接続不良が無く、しかも、良好な接続強度を奏する電極が形成できる。

また、上記導電性ボールおよび上記接続部材を加熱する最大温度は、上記導電性ボールの第1の合金の液相線温度以下であり、かつ、上記接続部材の第3の合金の液相線温度以上であればよいので、例えば、加熱を行なうリフロー工程において、加熱温度が電子部品毎にバラツキが生じた場合であっても、良好な特性を有する電極が、安定して形成できる。

本発明の電子部品の電極の形成方法は、上記導電性ボールまたは電子部品のランドの少なくとも一方に、フラックスを付着させる工程と、

上記導電性ボールを、上記電子部品のランドに配置する工程と、

上記導電性ボールを加熱する工程とを含み、

上記フラックスは、ハロゲン元素を0.2重量%以上含むことを特徴としている。

上記構成によれば、導電性ボールまたは電子部品のランドの少なくとも一方に、フラックスを付着させる。このフラックスが付着された導電性ボールを、電子部品のランドに配置し、この電子部品のランドに配置された導電性ボールを加熱する。上記導電性ボールは、略球状をなすと共に非金属材料からなる核と、上記核の表面を被覆すると共に2以上の金属層で形成された被覆層とを備え、上記被覆層を形成する第1の金属層は、Snを含む第1の合金からなり、上記被覆層を形成する第2の金属層は、CuまたはNiの少なくとも一方を含む第2の合金からなる。また、上記フラックスは、ハロゲン元素を0.2重量%以上含む。したがって、上記導電性ボールを加熱して、上記第1の合金が溶融したとき、この溶融した第1の合金の表面張力が効果的に低減される。その結果、上記第1の合金が上記電子部品のランド側に流れ落ちて、上記第2の金属層等が露出することが効果的に防止される。その結果、上記電極は、被接続部に接続されたとき、接続不良や強度不足などの発生が防止できる。

また、上記非金属材料からなる核は、例えば樹脂などで形成することによって所定の弾性が得られるので、上記電極は、例えば回路基板に接続された場合、上記電子部品と回路基板との間の接続部に生じる応力を、上記核によって有効に緩和できて、この接続部の亀裂や断線が効果的に防止できる。

5 本発明の電子部品は、上記導電性ボールを用いた電極を有することを特徴としている。

上記構成によれば、上記導電性ボールを用いて形成した電極は、回路基板や異なる電子部品のランドなどの被接続部に接続されたとき、接続不良や強度不足などの発生が防止できる。したがって、接続部の不良が無くて安定した性能を有する電子部品が得られる。

10

本発明の電子部品は、上記電極の形成方法を用いて形成した電極を有することを特徴としている。

上記構成によれば、上記電極の形成方法を用いて形成され、上記導電性ボールを用いて形成された電極は、回路基板や異なる電子部品のランドなどの被接続部に接続されたとき、接続不良などの発生が防止できる。したがって、安定した性能を有する電子部品が得られる。さらに、従来の電子部品と同様のリフロー温度条件によって電極を形成できるので、従来の装置で同じリフロー条件を用いて、従来よりも接続不良などの不都合が少ない電子部品を製造することができる。

15

本発明の電子機器は、上記電子部品を含んで成ることを特徴としている。

上記構成によれば、外部環境温度の変化や、回路基板の発熱等によって、上記電子部品と回路基板との間の接続部に生じる熱応力を、上記導電性ボールの核によって有効に緩和でき、この接続部の亀裂や断線が効果的に防止できる。また、電子部品の電極形成時に電極表面に金属間化合物が露出しないので、電子部品と回路基板との接続部における接続不良などの発生が防止できる。また、上記電子部品は従来の電子部品と同条件で回路基板に実装することが可能であるので、上記電子部品と従来の電子部品とを、部位によって使い分けて混載することができる。

20

25

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の導電性ボールの構造を示す断面図である。

図 2 A, B は、電子部品に外部電極を形成する工程を示した図であり、図 2 A は、導電性ボール部材を電子部品のランド上に配置した様子を示し、図 2 B は、リフロー工程の後の様子を示す図である。

5 図 3 A, B は、回路基板と電子部品との間に接続部を形成する工程を示した図であり、図 3 A は、回路基板のランドに電子部品を搭載した様子を示し、図 3 B は、リフロー工程の後の様子を示す図である。

図 4 は、A g の含有割合の変化に対する S n A g 系合金の熔融温度の変化を示した図である。

10 図 5 A は、バンプのシエア強度を測定した結果を示す図であり、図 5 B は、バンププル強度を測定した結果を示す図である。

図 6 は、従来の電子部品と回路基板との間の接続部を示した断面図である。

図 7 は、従来の導電性ボールを示す図である。

15 図 8 は、従来の導電性ボールを用いて、電子部品と回路基板との間の接続部を形成した様子を示した図である。

図 9 A, B, C は、従来の導電性ボールを用いて接続部を形成する様子を示した工程図である。

図 1 0 は、従来の導電性ボールを用いた場合の接続部の不良を示す図である。

20 図 1 1 は、従来の導電性ボールをリフローした際の様子を示す模式断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を図示の実施の形態により詳細に説明する。

25 図 1 は、本発明の導電性ボールとしての導電性ボール部材 1 の構造を示す断面図である。この導電性ボール部材 1 の内部には、非金属材料からなる略球状の核 4 を有する。上記核 4 の表面には、第 2 の金属層としての C u 層 3 を配置し、この C u 層の表面であってボール部材の最外面に、第 1 の金属層としてののはんだ合金層 2 を形成している。上記 C u 層 3 とはんだ合金層 2 との 2 層で被覆層を形成し、この被覆層で上記核 4 を被覆している。

上記はんだ合金層 2 は、第 1 の合金としての S n A g 系合金によって形成している。この S n A g 系合金は、非共晶組成であり、組成における S n の割合が減少した場合に液相線温度が上昇する組成を有する。

上記 S n A g 系合金は、A g の割合が 3. 5 重量% よりも大きく、7 5 重量% より小さいのが好ましい。この範囲であれば、導電性ボールを接続部材として用いる場合に、接続不良を防止するという効果を発揮する上に、はんだ合金層に共晶組成と同等に適度な延性も有した S n マトリックス相が出現するので、優れた機械強度が得られる。特に、A g の割合が 3 7 重量% 以下であれば、S n マトリックス相が、金属間化合物として生成する A g₃S n 化合物相の半分以上になるので、機械強度をさらに増すことができる。

さらに、上記導電性ボール部材 1 を電子部品の外部電極材料として使用する場合には、電子部品のランドへの接続を良好に保つため、はんだ合金層 2 の成分と、上記ランドの材料との拡散を良好に行うことが必要である。とりわけ S n と N i との拡散を考えた場合、2 4 0 °C 以上のリフロー温度が必要である。ここで、上記 S n A g 系合金について、A g の割合を 4 重量% 以上とすると、液相線温度が 2 4 0 °C を越えるためリフロー時に固相部分と液相部分との共存状態を実現でき、これによって、電子部品実装時のはんだ濡れ不良を防止できるので、好ましい。

さらに上記導電性ボール部材 1 を電子部品の外部電極材料として使用する場合、電子部品の耐熱温度などを考慮すると、リフロー温度は 2 6 0 °C 以下であることが多い。ここで、上記 S n A g 系合金について、A g の割合が 5. 5 重量% 以上であるのが好ましい。A g の割合が 5. 5 重量% 以上であると、液相線温度が 2 6 0 °C を越えるので、リフロー時に確実に固相部分と液相部分との共存状態を実現でき、これによって、電子部品実装時のはんだ濡れ不良を防止できるからである。また、特に、上記 A g の割合を 6. 5 重量% 以下にした場合、共晶組成に十分に近い組成であるので、共晶組成合金と遜色がない程度の強度が得られるから、接続部材として十分な強度が得られる。

上記被覆層は、3 層以上で形成してもよく、特に、上記はんだ合金層 2 と核 4 との間に他の層を配置してもよい。しかし、上記第 1 の金属層としてのはんだ合金層 2 に隣接する層は、S n を成分に含むはんだ合金とよく馴染む性質の金属で

形成された層であるのが望ましい。典型的には、Cu、Ni、もしくはこれらを成分に含む合金が好ましい。本実施の形態においては、はんだ合金層2に隣接してCu層3を配置している。Cuは、Snと良く馴染む金属であるため、非金属材料からなる核4との一体性を得る上で好ましい。また、上記Cu層3は、上記

5 はんだ合金層2へのCuの拡散、および、上記はんだ合金層2からのSnの拡散によって、このCu層3が消失することを防ぐために、3 μ m以上の厚さを有することが望ましい。

上記核4は、はんだ合金層2が溶融している間に、溶融や分解が生じないことが必須条件である。この核4の材料としては、有機系の重合体、共重合体を挙げ

10 ることができる。例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリテフタレートなどやそれらを用いた共重合体で形成するのが好ましいが、約260℃程度の温度で変質しない材料であれば、特に限定されない。このような有機系材料で形成した核4の弾性率は、はんだ合金層2を形成する合金の弾性よりも低い。したがって、この導電性ボール部材1を用いて電極を形成した電子部品

15 を、回路基板に実装した場合、上記電子部品と回路基板との間の接続部に生じる熱応力を、上記核4が負担することによって、はんだ合金が受ける応力を緩和することができる。その結果、接続部における破断等を、長期に亘って効果的に防止できる。

また、上記核4を形成する非金属材料として、セラミックなどの高融点の無機

20 材料を用いてもよい。この場合も、電子部品を回路基板に実装する際、リフロー中も核4が溶融せずに形状を維持するので、電子部品と回路基板との間のギャップを、上記核4の直径以上の距離に保持することができる。その結果、はんだ接続部に生じる熱歪みの集中を低減させて、接続部の断線等を長期に亘って効果的に防止できる。

25 本実施の形態では、上記核4として、懸濁重合法により生成したジビニルベンゼン共重合体を用いた。この核4の表面に触媒を付着させ、置換型のNiメッキ（図示せず）を薄く施した後、バレルメッキ法により、約3 μ m程度の厚みのCu層3を形成した。さらに、同様の方法で、SnAgメッキを行なって、15～20 μ mの厚みのSnAg層2を形成して、図1のような導電性ボール部材1を

形成した。この導電性ボール部材 1 は、約 300 μm の直径をなす略球状に形成した。

本実施の形態においては、この導電性ボール部材 1 を用いて電子部品の外部電極を形成して樹脂核複合電極を形成し、この電子部品を回路基板に実装した。

5 (第 1 実施例)

本実施例では、上記導電性ボール部材 1 のはんだ合金層 2 として Sn-5.5 Ag 組成のものを用いて、電子部品のランド上に外部電極を形成した。上記ランドには、Cu 上に Ni メッキとフラッシュ Au メッキが順次施されているものを使用した。

10 図 2 A, B は、電子部品に外部電極を形成する工程を示した図である。図 2 A において、上記導電性ボール部材 1 を、上記電子部品のランド 6 上に、フラックス 7 を介して配置する。上記フラックス 7 は、上記はんだ合金層 2 の表面やランド 6 の表面の酸化被膜を除去して、両者の適正な濡れを保つため、適当な活性度
15 が必要である。しかし、リフロー工程後の残渣となって金属の腐食等の原因になるので、適当な除去性を有することも必要である。本実施例においては、ハロゲン元素である C 1 (塩素) を 0.04% 含有する RMA タイプのデルタラックス 523 H (千住金属工業製) を使用した。

フラックス 7 をランド 6 表面に塗布する方法としては、ピンを用いて転写する方法や、スクリーン印刷法、ボール部材の下部に転写した後に直接載せる等の方法がある。上記導電性ボール 1 のランド 6 への搭載方法としては、真空系を備えたマウンタを用い、ランド 6 のパターンに対応して開口させたジグを用いて導電
20 性ボール部材 1 を真空吸着し、所定の位置で真空解除することにより搭載する方法等がある。

図 2 A に示すように上記電子部品のランド 6 に導電性ボール 1 を配置した後、
25 リフロー炉に投入して、はんだリフローによって外部電極 8 を形成する。この外部電極 8 が形成される電子部品はウエハレベル CSP であり、図 2 A に示す工程においては、ウエハレベル CSP は個片化する前のウエハ状態である。

このリフローを行なう工程においては、第 1 に、導電性ボール部材 1 のはんだ合金と、上記ランド 6 との接続が十分に行えるか否かが問題となる。上記はんだ

合金とランド6との接続は、はんだ合金中のSnと、ランド6中のNiとの固液拡散によって行われる。拡散現象は、温度が高い方が迅速に進行するため、あまり低い温度によるSn/Ni接続は、脆弱なはんだ接続部が形成される危険性が指摘されている（例えば、M. Sumikawa et al., "Reliability of Soldered

5 Joints in CSPs of Various Designs and Mounting Conditions," IEEE Trans. Comp. and Packag. Technol. Vol. 24, No. 2, pp. 293-299, June 2001)。したがって、リフロー時の温度変化形態（リフロープロファイル）の最大温度（ピーク温度）の設定としては、240℃以上が推奨され、ピーク温度の上限は、電子部品自体の耐熱温度によって規定される。本実施例では、リフロー工程において、温度マージンを考慮して一般に多く採用される条件を採用した。すなわち、
10 1バッチの電子部品表面に対して、ピーク温度の範囲を250～260℃とした。

図2Bは、上記導電性ボール部材1を、上記条件でリフローして得られた外部電極8を示す断面図である。図2Bにおいて、Cu層3と、はんだ合金層2が溶融して形成されたはんだ合金部10との間には、SnCu化合物層9が形成される。このSnCu層は、リフロー工程の加熱によってSnとCuの固液拡散が進行して形成され、約1～2μm程度の厚みに形成される。この現象は不可避のものであるが、本実施の導電性ボール部材1を用いて上記条件でリフローを行なうので、はんだ合金層2のはんだ合金が全てランド6側に流れ落ちることがない。つまり、上記導電性ボール部材のはんだ合金層2は、非共晶組成であるSn-5.5Ag組成の合金を用いたので、ピーク温度の範囲が250～260℃のリフロー時に、上記はんだ合金層2は、固相部分と液相部分とが共存する。その結果、上記はんだ合金層2の流動性が抑制されて、上記SnCu層9の露出が防止される。したがって、このSnCu層9に起因して、従来におけるような電子部品と回路基板との接続部に生じる不良が、確実に防止できる。

25 次に、上記外部電極8が形成された電子部品5を、回路基板11に搭載する工程を説明する。まず、図3Aに示すように、回路基板11のランド12に、接続部材としてのはんだペースト13を塗布し、その上に電子部品5を搭載する。この電子部品5は、上記外部電極8を形成した後に、ウエハをダイシングして個片化しておいたウエハレベルCSPである。上記はんだペースト13は、回路基板

1 1 上に配置された殆ど全てのランド 1 2 に、一括してスクリーン印刷法により供給する。このはんだペースト 1 2 を形成する第 3 の合金として、Sn Pb 系、Sn Ag 系、および、Sn Ag Cu 系のはんだ材料を用いることができる。本実施例では、Sn - 3 Ag - 0.5 Cu 組成のはんだ粒子を含むはんだペーストを用いた。

この後、上記電子部品 5 および回路基板 1 1 をリフロー炉に搬入して、リフローを行なう。このリフロー炉における加熱温度についても、上記外部電極 8 と回路基板ランド 1 2 とに適切なはんだ接続が形成されるピーク温度を設定する。つまり、回路基板 1 1 上に搭載すべき全電子部品のうち、最も耐熱性の低い部品の耐熱温度によって上限温度が決定される。本実施例においては、240 ~ 250℃程度のピーク温度を有するリフロープロファイルを用いた。

上記リフローを行なった後、洗浄溶剤によってフラックスの残渣洗浄を行う。そして、図 3 B に示すように、電子部品 5 と回路基板 1 1 との間にはんだ接続部 1 4 が形成される。このはんだ接続部 1 4 において、上記核 4、Cu 層 3 および Sn Cu 層 9 の外側に、外部電極のはんだ合金部 1 0 と、回路基板 1 1 のランド 1 2 に供給されたはんだペースト 1 3 とが各々溶解して良好に混じり合っており、はんだ部 1 5 が形成されている。これは、図 2 B の外部電極 8 において、Sn Cu 層 9 が露出せずに Sn Ag はんだ合金部 1 0 で覆われていたため、従来におけるような界面 1 7 などを生じる問題が回避されたのである。

実際に、上記外部電極 8 の形成条件と、電子部品 5 の回路基板 1 1 への実装条件と同じ条件の下で、電子部品として全 50 パッケージのウエハレベル CSP について、総数 7490 ピンの接続を行なって、良好な接続が得られることを確認した。

このように、本実施例による外部電極 8 では、Sn Cu 層の露出が起きなかったことを確認した。一方、この外部電極 8 が電子部品のランド 6 に完全なはんだ接続がなされているかどうかは、Sn Cu 層の露出问题とトレードオフの関係にある。極端な例では、はんだ合金層 2 が未溶解状態でリフロー工程が終了したとすると、Sn Cu 層の露出は起きないが、ランド 6 へのはんだ接続もできない。

上記外部電極 8 の電子部品 5 へのはんだ接続を確認するため、この外部電極 8

のシエア（剪断）強度測定を行った。すなわち、上記外部電極 8 に剪断方向の荷重を作用させた場合、破断に至った際の荷重を測定するものである。5 個の電極に対してシエア強度を測定した結果、荷重の最大値は 4. 8 5 7 N、最小値は 3. 7 8 9 N であり、平均値は 4. 1 5 2 N であった。

- 5 比較のため、S n A g 合金の共晶組成である S n - 3. 5 A g 合金を、はんだ合金層として最外面に設けた導電性ボール部材を用いて、第 1 実施例と同様の条件で外部電極を形成し、この外部電極についてシエア強度を測定した。その結果、荷重の最大値は 3. 9 7 N、最小値は 2. 4 4 3 N、平均値は 3. 1 2 5 N であった。本実施例の電極形成時におけるリフロープロファイルのピーク温度である
10 2 5 0 ~ 2 6 0 °C の温度は、共晶組成の S n - 3. 5 A g はんだ合金の融点 2 2 1 °C に対して十分に高い温度である。つまり、S n - 3. 5 A g はんだ合金は、ランド 6 に適切にはんだ接続されている。ここで、本実施例の S n - 5. 5 A g はんだ合金を用いた外部電極は、共晶組成の S n - 3. 5 A g はんだ合金を用いた外部電極と比較して、十分なバンプシエア強度を有している。したがって、本実施例による外部電極 8 は、電子部品のランド 6 に対する接続強度について、問題
15 が無いと言える。

- 一般に、合金は、共晶組成をなす場合に最大の強度が得られる。S n A g 系合金においても、熔融状態から凝固させた場合、A g₃S n の初晶が形成され、この微細で硬い初晶が共晶組織に分散するため、良好な強度を示す（例えば、菅沼克昭監「鉛フリーはんだ技術実践ハンドブック」リアライズ社、東京（2000））。
20 ここで、合金の組成において A g を増加させた場合、組成が共晶組成から離れるにつれて、A g₃S n 組織が粗大化して、合金の強度が劣化する。

- S n A g 系の場合、A g の含有割合に対する熔融温度は、図 4 に示すように
(M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys", Mc Graw-Hill Book Co., Inc, New York (1958) 参照)、共晶組成の S n - 3. 5 A g 合金に対して、S n - 5. 5 A g 合金は大きく異なる。この共晶組成の S n - 3. 5 A g 合金と、非共晶組成の S n - 5. 5 A g 合金とについて、はんだ接続部に適切か否かの判断を行なうため、それらのはんだ組成を有するボール部材（非金属の核を有しないもの）を用いてバンプを形成して、このバンプの強度を測定する実験を行なった。
- 25

この実験では、Sn-5.5Ag合金よりも、さらに共晶組成から離れた組成であるSn-6Ag合金を用いて形成したバンプと、Sn-3.5Ag合金によって形成したバンプとについて、強度を測定した。バンプを形成するためのボールは、0.3mmφの直径を有するものを用いた。バンプを形成するランドは、0.28mmφの直径を有するものを用いた。また、第1実施例で用いたフラックスを使用して、250℃のリフローによって、バンプを形成した。

図5は、上記各バンプについて強度を測定した結果である。図5Aは、シェア試験の結果であり、バンプのシェア強度を示している。図5Aから分かるように、Sn-6Ag合金によるバンプは、Sn-3.5Ag合金によるバンプと同等の強度が得られる。また、図5Bは、バンププル試験の結果である。バンププル試験は、はんだ合金で形成したバンプを、ツールで挟持して引張った場合の破壊強度を測定するものである。図5Bの結果から分かるように、Sn-6Ag合金によるバンプは、Sn-3.5Ag合金によるバンプと同等の強度を有する。

第1実施例のSn-5.5Ag合金は、組成の点で、Sn-6Ag合金よりも、共晶組成であるSn-3.5Ag合金に近いので、Sn-6Ag合金よりも十分な強度が得られるといえる。これらのことから、非共晶組成のSnAg合金、特に、Sn-5.5Ag合金を表面層として用いた導電性ボール部材によれば、従来より用いられている生産条件と略同じ生産条件の下で、回路基板実装時の濡れ不良などの問題を回避しつつ、十分な強度のはんだ接続が得られるといえる。

(比較例1)

第1実施例の導電性ボール部材について、適切な外部接続電極が形成可能な第1の合金の組成およびリフロー温度の範囲を調べた。ここでは、第1金属層を複数種類の組成のSnAg合金で形成した複数の導電性ボール部材を用いて、複数のリフロー温度の下で、第1実施例と同様の電極をランド上に形成した。そして、上記電極表面にSnCu層の露出が発生するか否かを観察した。フラックスは第1実施例と同じデルタラックス523H（千住金属工業製）を用いた。リフローは、各温度に設定したホットプレートによって行ない、加熱後30秒経過した時点で、電極の表面にSnCu層が露出するか否かを観察した。表1は、観察結果を示す図であり、SnCu層の露出があったものを×、露出がなかったものを

○で示している。また、表 1 には、図 4 から読み取った各 Sn Ag 組成における固相線温度と液相線温度とを示している。

(表 1)

		固相線温度 (°C)	液相線温度 (°C)	リフロー温度 (°C)						
				230	240	250	260	280	300	320
組 成	Sn-3.5Ag	221	221	×	×	×	×			
	Sn-4.6Ag	221	244		○	×	×			
	Sn-5.5Ag	221	260			○	○	×		
	Sn-7.2Ag	221	282			○	○	○	×	×
	Sn-10Ag	221	308			○				

表 1 に示すように、液相線温度よりも高い温度でリフローを行なうと、Sn Cu 層の露出が生じる。この結果は、Sn Ag 合金が液相線温度を越えて流動性が比較的高くなり、ランド側に流れ落ちることにより、はんだ濡れ性の比較的に悪い Sn Cu 層が露出するからである。

すなわち、導電性ボール部材では、リフロー時の加熱によって、第 1 金属層のはんだ合金中の Sn と、その内側に位置する Cu 層との固液拡散現象が進む。一方、固相線温度を越えて溶融したはんだは、はんだの流動性、はんだに作用する重力、および、はんだが接する面との濡れ力等の影響の下、ランド側に向かって流れる。はんだの状態が、完全な融液状態であれば、粘性が低いために全てのはんだがランド側に流れ落ちて、Sn Cu 層が電極表面に露出してしまふ。他方、固相線温度以上、液相線温度以下でリフローを行なえば、はんだは一部が溶融した固液共存状態になるので、はんだの全てがランド側に流れ落ちることがない。固液共存状態のリフロー接続であっても、第 1 実施例で説明したように、十分な強度のはんだ接続が得られる。

表 1 の結果から分かるように、液相線温度以下のリフローが、基板実装時に濡れ不良が起こらない電極を形成する条件であるといえる。また、表 1 によれば、一般的に用いられている電極形成時のリフロー温度である 250～260℃程度の下で、濡れ不良の原因となる Sn Cu 層の露出が生じない組成は、Sn-5.

5 A g よりも A g の含有割合が多い組成である。しかしながら、共晶組成からの過度な逸脱は、はんだ組織の脆弱化を招くので、S n - 6 A g 前後 $\pm 0.5\%$ の A g 組成のはんだ合金を用いることが好適であるといえる。

(比較例 2)

- 5 比較例 1 では、各温度に設定したホットプレート上に導電性ボール部材を 30 秒間放置し、はんだの流れ落ちを判断したが、これは、実際のリフロー工程で行われている条件よりも、厳しい加熱条件である。実際のリフロー工程では、ベルト式リフロー炉が用いられているので、導電性ボール部材がピーク温度に達するのは瞬間的である。また、上記ピーク温度よりも 5°C 程度低い温度以上の温度に
- 10 曝される時間は、5 ~ 10 秒程度である。そこで、リフロー時の加熱時間の影響を調べるため、S n - 4.6 A g の組成のはんだ合金のみを用いて、 $240 \sim 260^{\circ}\text{C}$ の加熱温度の下、加熱時間を変えて導電性ボール部材で電極を形成し、その表面の状態を調べた。フラックス材料等の他の条件は、比較例 1 と同様である。表 2 は、その結果を示す表である。表 1 と同様に、S n C u 層が露出したものを
- 15 ×、露出しなかったものに○を付している。●は、同一の条件で複数回数実験を行なった場合、一部に S n C u 層の露出が生じたことを示す。

(表 2)

		リフロー時間 (s)						
		5	10	20	30	40	60	80
リフロー 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	240			○				○
	250			×		×	×	
	255				×			
	260	●	●	×	×			

表 2 から分かるように、 240°C のリフロー条件においては、全て良好な結果が得られた。本比較例における S n - 4.6 A g の液相線温度は 244°C であり、

20 液相線温度以下のリフローによって S n C u 層の露出が起きないことを示している。

しかし、合金の液相線温度を考慮すると、表 2 において、 250°C 以上のリフ

ロー温度であれば、全て×となるはずである。しかしながら、表2の結果では、260℃においても、10秒程度までの短時間のリフローであれば、SnCu層が常に露出するとは言えない。したがって、SnCu層の露出は、リフロー温度のみならず、リフロー時間、および、後述するフラックス材料等のような複数の要因によって生じるといえる。

一般的な製造過程で用いられるリフロー工程においては、同一バッチのワーク間においても、加熱温度の偏りが発生する。したがって、リフロー条件としてピーク温度を所定温度に設定した場合においても、リフロー工程でワーク上の複数の導電性ボール部材毎に、ピーク温度のバラツキが存在する。また、加熱のピーク温度を30秒程度保持する場合、各導電性ボール部材がピーク温度に保持される時間のバラツキも生じる。このような各要因によるバラツキを考慮すると、表1, 2から、リフロー温度を液相線温度以下とすることによって、はんだ接続の不良を高効率に防止することができるといえる。

(比較例3)

本比較例では、Sn-3.5Ag合金を第1の合金とした導電性ボール部材を用いて、比較例2と同様の検討を行った。リフロー温度は230℃に固定し、RMA(ロジン弱活性化)型フラックスを用いて電極を形成した場合のSnCu層の露出を、複数のリフロー時間の下で調べた。フラックスは、デルタラックス523H(RMA型フラックス)を使用した。表3において、比較例2と同様にSnCu層が露出した場合を×、露出しなかった場合を○、複数回のリフローのうち、一部で露出が生じた場合を●として結果を示している。

(表3)

		リフロー時間 (s)			
		2	5	10	20
リフロー温度(℃)	230	○	●	×	×

表3から分かるように、Sn-3.5Ag合金を第1の合金として使用した導電性ボール部材は、RMA型フラックスを用いた場合、230℃で5秒以上加熱するとSnCu層の露出が始まる。この温度条件は、一般的製造工程で使用されるリフロー温度としては、かなり低めである。この温度において5秒程度でSn

Cu層の露出が起こることは問題である。したがって、Sn-3.5Agの合金を導電性ボール部材に用いた場合、RMA型フラックスは好ましくないといえる。

(第2実施例)

本実施例では、Sn-3.5Ag組成のはんだ合金を用いて、第1実施例とは異なるフラックスを用いて電極を形成した。電極を形成する工程は実施例1と同様であるため、詳細な説明を省略する。第1実施例と異なる点は、フラックスを、高ハロゲン含有タイプ(RA型)であるデルタラックス533(千住金属工業製)を用いた点である。このフラックスは、Clを0.22%含む。なお、リフロー温度条件としては、240℃ピークを採用した。

本実施例の電極は、SnCu層の露出は認められなかった。これは、フラックスに含有するCl元素の含有量が、第1実施例における0.04%から0.2%に増大し、フラックスの活性度が向上したことによるといえる。このフラックスの活性度の向上によって、Sn-3.5Ag組成のはんだ合金であっても、濡れ不良であるSnCu層の露出が回避されている。したがって、非共晶組成のSnAg合金を使用した場合においても、第1実施例で見出したSnCu層の露出を生じないリフロー条件について、マージンを拡大できると共に、より確実にSnCu層の露出を防止することができる。

本実施例で実現されたSnCu層の露出の防止は、以下のように説明することができる。すなわち、電極形成のリフロー時に、導電性ボール部材の第1の金属層が溶融する。このとき、フラックスは溶融した第1の金属層の表面を覆って、この第1金属層の表面張力を低減させる。この溶融した第1の金属層、つまり、はんだ合金に作用する表面張力は、溶融はんだを球形に保つように働く力である。したがって、この表面張力は、過大であると、溶融したはんだから核を外側に排出する力として作用する。つまり、上記核の外面に形成されたSnCu層を露出する力として作用する。これに対して、フラックスを高活性にすることによって、はんだの表面張力を低減させる効果を増大させて、核を溶融はんだから排出する力を抑制して、SnCu層の露出を回避することができるのである。

一方、上記SnCu層と第1の合金による金属層との間の濡れ力も、フラックスが高活性化することにより、大きくなる。

上記フラックスに含有するハロゲン量を0.2%以上とすることにより、上記表面張力に関する作用と、上記濡れ力に関する作用との両方の作用によって、電極の表面へのSnCu層の露出を有効に防止することができる。しかしながら、ハロゲン元素を多量に含むフラックスの使用は、環境保護の観点から、フラックス残渣の洗浄や廃液処理の問題が存在するので、必要最小限に留める必要がある。

5 以上のように、SnAg系合金にする実施例について説明を行なったが、はんだ濡れ性が比較的悪い金属化合物層が露出することにより、電極等の接続不良を招来する問題は、SnAg系合金に限ったものではない。この問題は、SnAg系合金の他に、SnPb系、SnZn系、SnBi系などの各合金においても同様に生じる。いずれの系統の合金においても、リフロー等による熔融時に溶融合金に生じる表面張力と、溶融合金に作用する重力とにより、この溶融合金が電子部品のランドに向って流れて、上記金属化合物層の露出が生じる。

したがって、SnPb系合金においては、組成におけるPbの割合が38.1%~80.8%の範囲であるのが望ましい。また、SnBi系合金においては、組成におけるBiの割合が57%~99.9%の範囲であるのが望ましい。また、SnZn系合金においては、組成におけるZnの割合が8.8%~99.9%の範囲であるのが望ましい。上記SnPb系、SnBi系、および、SnZn系の合金は、各々183℃、138℃、198.5℃の固相線温度を有し、各金属の組成割合が上記各範囲である場合に、Snの含有割合が減少すると液相線温度が上昇する。したがって、いずれの系統の合金においても、リフロー中に第1の合金層と第2の合金層とで生じる金属の拡散現象によって、上記第1の合金のSn成分が減少した場合、液相線温度が上昇するので、安定して固相部分と液相部分とが共存する状態に保つことができる。その結果、はんだ濡れ性に劣る金属化合物層の電極表面への露出を効果的に防止でき、回路基板への実装時の不良を効果的に防止することができる。

25 上記実施形態では、本発明の電子部品としてウエハプロセスCSPを例に用いて説明したが、ベアチップなどでもよい。電子部品をプリント基板などに実装した場合には、電子部品のランド形成部の材料と、ガラスエポキシなどのプリント基板材料との熱膨張係数の差に応じた熱応力がはんだ接続部にかかる。ベアチッ

5 プやウエハプロセスCSPは、Siからなる半導体基板にポリイミドなどの絶縁性樹脂の薄膜を形成し、ランドを形成する。従来のCSPの場合は、モールド樹脂上にランドを形成したが、Siはモールド樹脂よりも、ガラスエポキシとの熱膨張係数の差が大きいため、はんだ接続部に生じる熱歪みが大きくなる。したがって、本発明の導電性ボールを用いることにより、この導電性ボールに内蔵される核によって、はんだ接続部の高さを保ち、熱歪みの集中を緩和することによって、電子部品の信頼性を高めることができる。

10 本発明の電子部品を搭載する電子機器としては、サーバーや携帯電話などがある。サーバーは内部の回路基板からの発熱量が大きいため、機器内の温度変化が大きく、温度変化に対するはんだ接続部の信頼性を高める必要があるからである。また、携帯電話の場合、大量に生産される上に、商品サイクルが短いため、年間廃棄量も多く、環境に対する影響が他の電子機器に比べて大きい。さらに、モバイル機器であるので、所有者の移動に伴って、外部環境温度が大きく変化するため、温度変化に対するはんだ接続部の高信頼性が要求される。そこで、本発明の電極の形成方法によれば、Pbを含まない外部接続電極およびはんだ接続部を、
15 非ハロゲン系フラックスを用いて形成できるので、携帯電話を生産または廃棄する際の環境負荷を小さくすることができる。さらに、温度変化に対するはんだ接続部の信頼性が高いので、電子機器そのものの信頼性も高くすることができる。

請 求 の 範 囲

1. 略球状をなすと共に、非金属材料からなる核（４）と、

5 上記核の表面を被覆すると共に、少なくとも第１の金属層（２）と第２の金属層（３）を含む被覆層とを備え、

上記第１の金属層（２）は、Ｓｎを含むと共に非共晶組成を有する第１の合金からなり、

10 上記第２の金属層（３）は、ＣｕまたはＮｉの少なくとも一方を含む第２の合金からなることを特徴とする導電性ボール。

2. 請求項１に記載の導電性ボールにおいて、

上記第１の合金は、組成におけるＳｎの割合が減少した場合に液相線温度が上昇する組成を有することを特徴とする導電性ボール。

15 3. 請求項２に記載の導電性ボールにおいて、

上記第１の合金は、その構成元素が金属間化合物を形成する組成よりも共晶組成に近い組成を有することを特徴とする導電性ボール。

4. 請求項２に記載の導電性ボールにおいて、

20 上記第１の合金は、液相線温度が２４０℃以上である組成を有することを特徴とする導電性ボール。

5. 請求項２に記載の導電性ボールにおいて、

25 上記第１の合金は、液相線温度が２６０℃以上である組成を有することを特徴とする導電性ボール。

6. 請求項１に記載の導電性ボールにおいて、

上記第１の合金は、Ａｇを含み、組成における上記Ａｇの割合が、３．５重量％よりも大きいことを特徴とする導電性ボール。

7. 請求項1に記載の導電性ボールにおいて、

上記第1の合金は、A gを含み、組成における上記A gの割合が、4重量%以上であることを特徴とする導電性ボール。

5

8. 請求項1に記載の導電性ボールにおいて、

上記第1の合金は、A gを含み、組成における上記A gの割合が、5.5重量%以上であることを特徴とする導電性ボール。

10

9. 請求項5に記載の導電性ボールにおいて、

上記第1の合金は、組成における上記A gの割合が、75重量%よりも小さいことを特徴とする導電性ボール。

10. 請求項5に記載の導電性ボールにおいて、

15 上記第1の合金は、組成における上記A gの割合が、37重量%以下であることを特徴とする導電性ボール。

11. 請求項5に記載の導電性ボールにおいて、

20 上記第1の合金は、組成における上記A gの割合が、6.5重量%以下であることを特徴とする導電性ボール。

12. 請求項1に記載の導電性ボール(1)を、電子部品(5)のランド(6)に配置する工程と、

25 上記電子部品(5)のランド(6)に配置された導電性ボール(1)を加熱する工程とを含み、

上記導電性ボール(1)を加熱する最大温度は、上記第1の合金の液相線温度以下であることを特徴とする電子部品の電極の形成方法。

13. 請求項1に記載の導電性ボール(1)または電子部品(5)のランド

(6) の少なくとも一方に、第 3 の合金を含む接続部材 (1 3) を配置する工程と、

上記導電性ボール (1) を、上記電子部品 (5) のランド (6) に配置する工程と、

- 5 上記導電性ボール (1) および上記接続部材 (1 3) を加熱する工程とを含み、
 上記導電性ボール (1) および上記接続部材 (1 3) を加熱する最大温度は、
 上記導電性ボール (1) の第 1 の合金の液相線温度以下であり、かつ、上記接続
 部材 (1 3) の第 3 の合金の液相線温度以上であることを特徴とする電子部品の
 電極の形成方法。

10

1 4. 請求項 1 に記載の導電性ボール (1) または電子部品 (5) のランド
 (6) の少なくとも一方に、フラックス (7) を付着させる工程と、

 上記導電性ボール (1) を、上記電子部品 (5) のランド (6) に配置する工
 程と、

- 15 上記導電性ボール (1) を加熱する工程とを含み、

 上記フラックス (7) は、ハロゲン元素を 0. 2 重量%以上含むことを特徴と
 する電子部品の電極の形成方法。

20

1 5. 請求項 1 に記載の導電性ボール (1) を用いた電極 (8) を有する電子
 部品。

1 6. 請求項 1 2 に記載の電極の形成方法を用いて形成した電極 (8) を有す
 る電子部品。

25

1 7. 請求項 1 3 に記載の電極の形成方法を用いて形成した電極 (8) を有す
 る電子部品。

1 8. 請求項 1 4 に記載の電極の形成方法を用いて形成した電極 (8) を有す
 る電子部品。

19. 請求項15に記載の電子部品を含んで成る電子機器。

20. 請求項16に記載の電子部品を含んで成る電子機器。

5

21. 請求項17に記載の電子部品を含んで成る電子機器。

22. 請求項18に記載の電子部品を含んで成る電子機器。

Fig.1

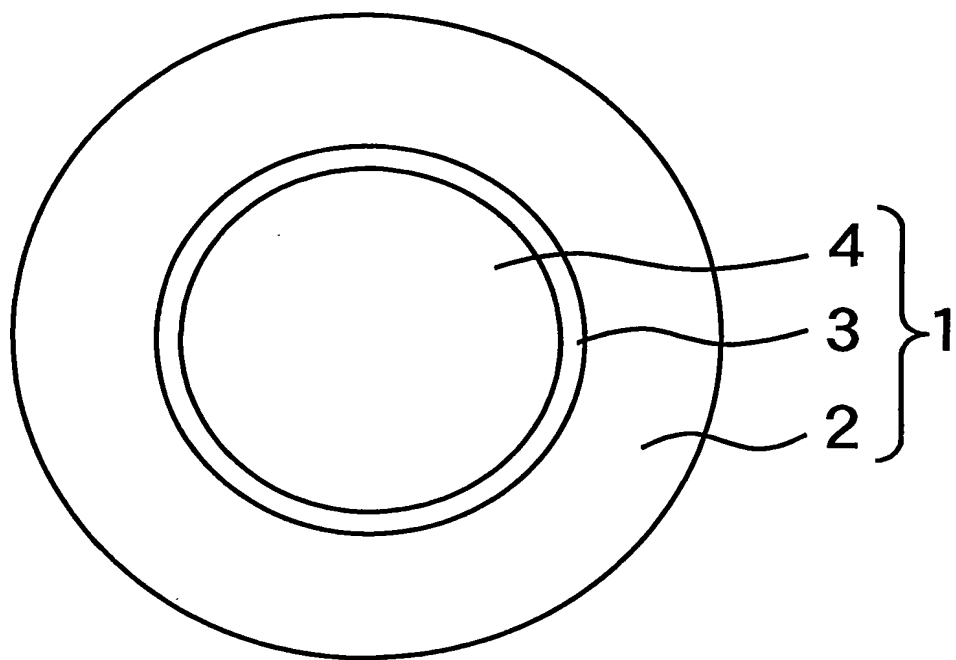


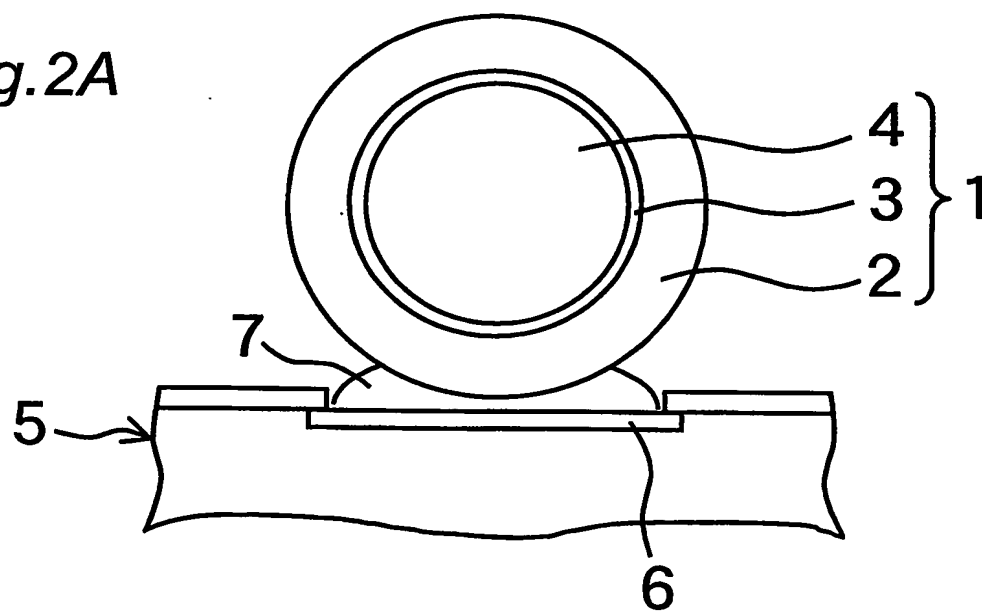
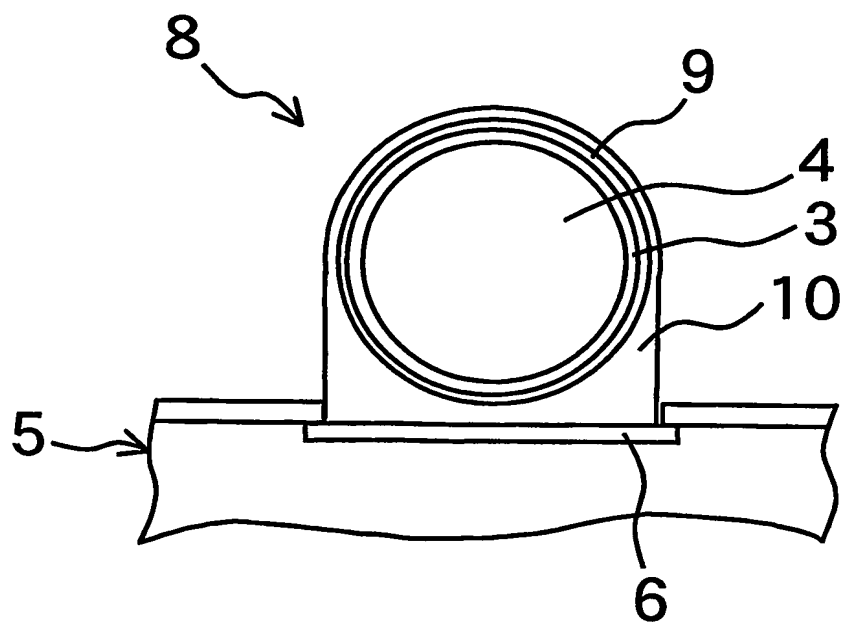
Fig.2A*Fig.2B*

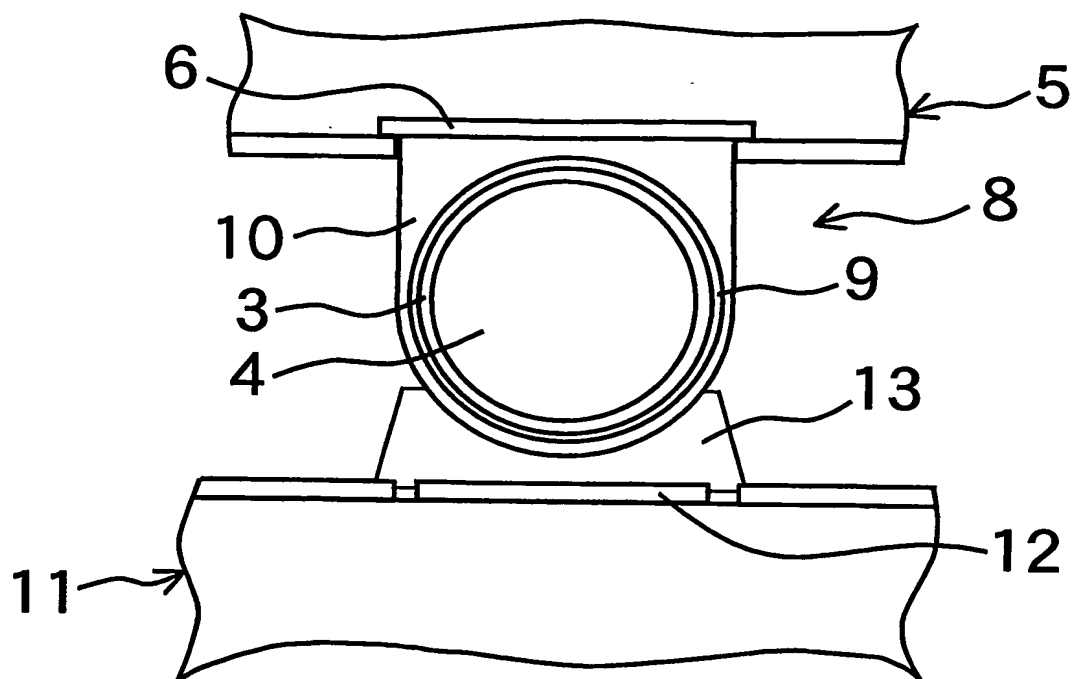
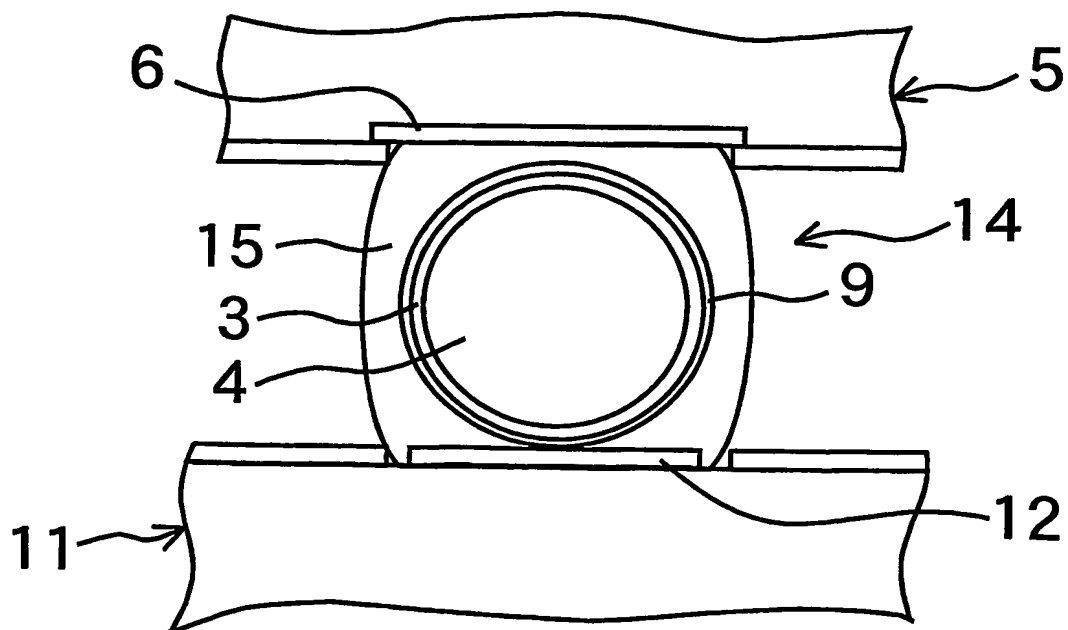
Fig.3A*Fig.3B*

Fig.4

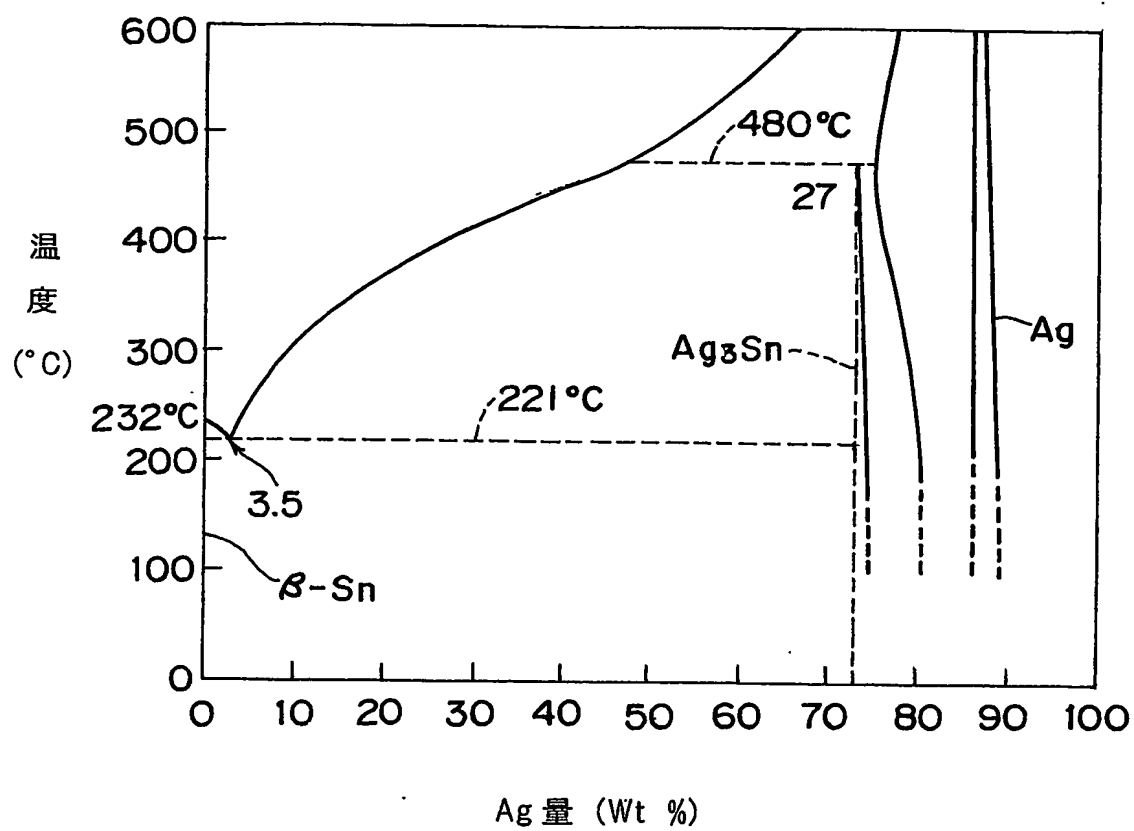


Fig.5A

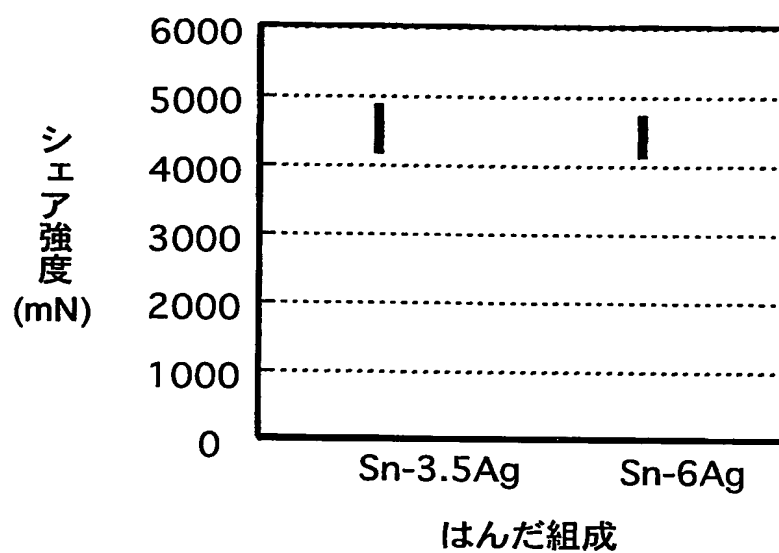


Fig.5B

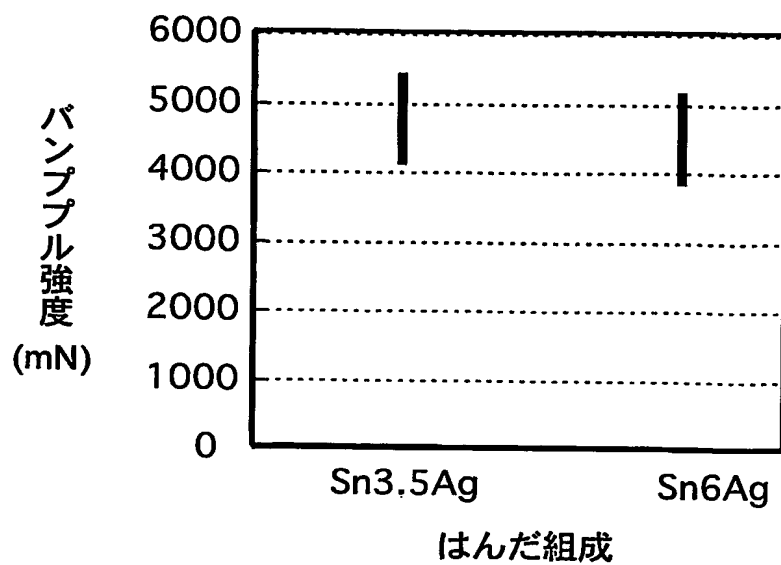


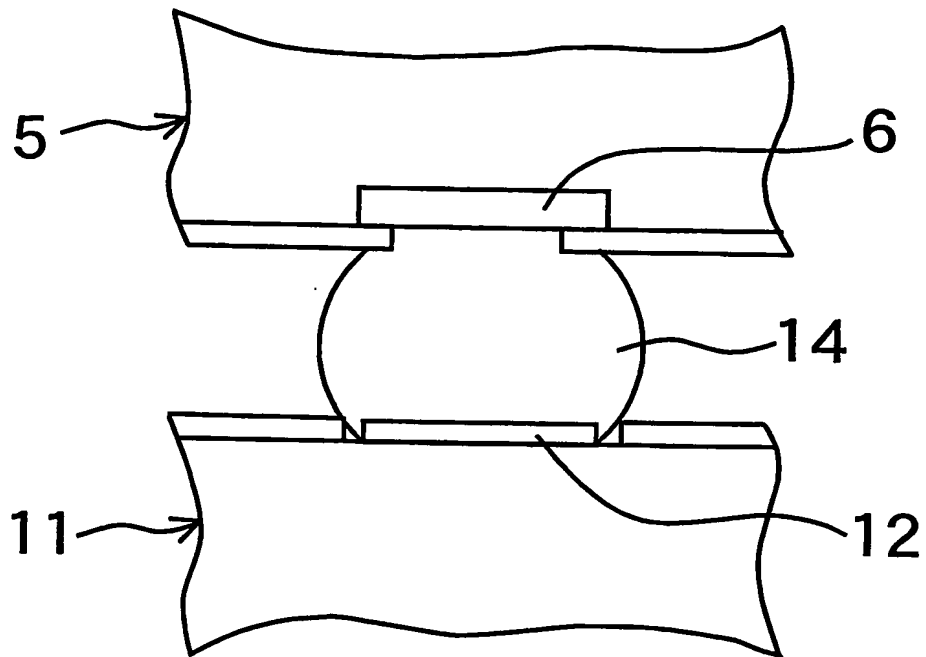
Fig.6

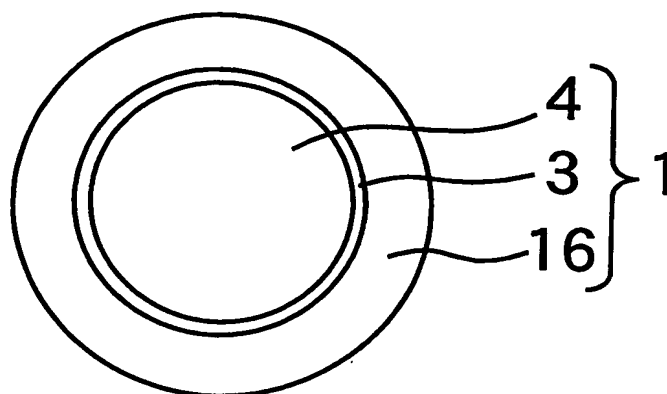
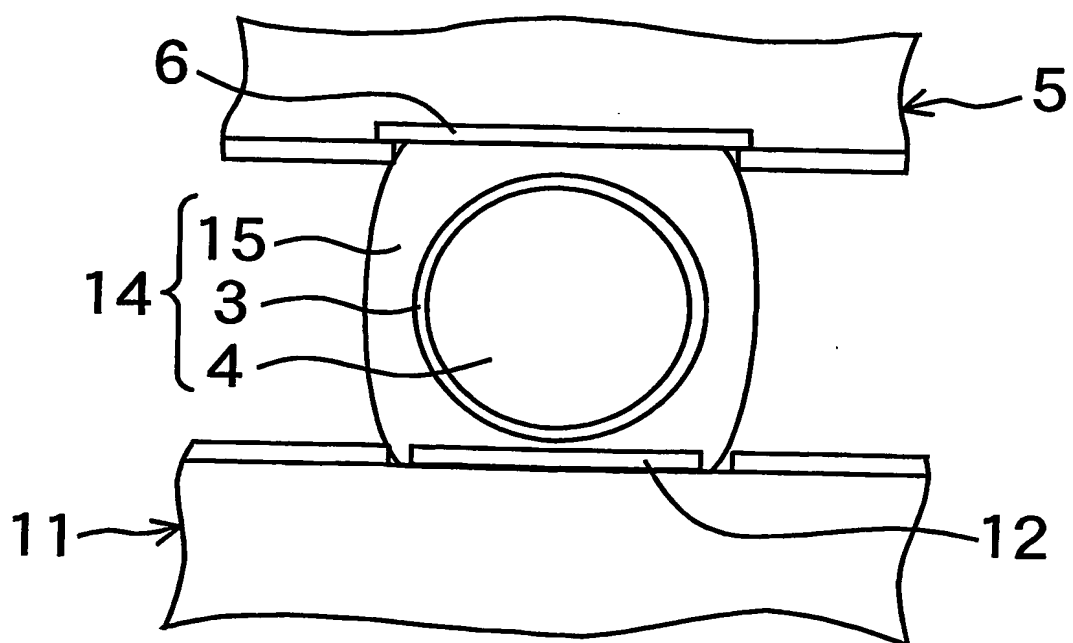
Fig.7*Fig.8*

Fig.9A

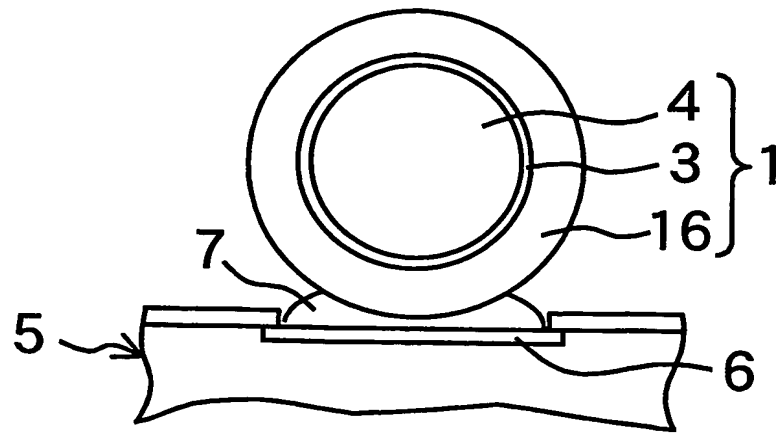


Fig.9B

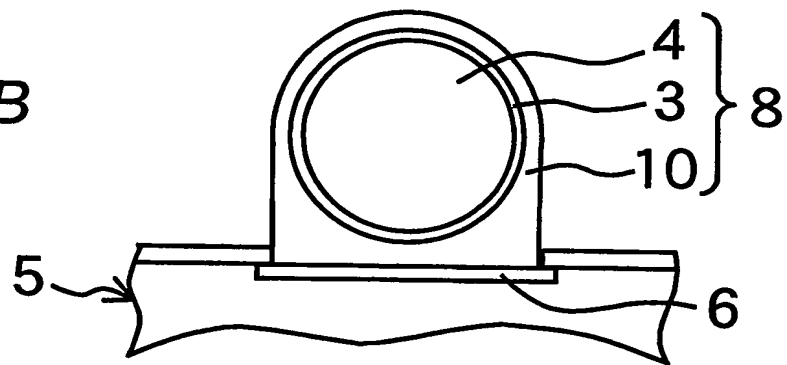


Fig.9C

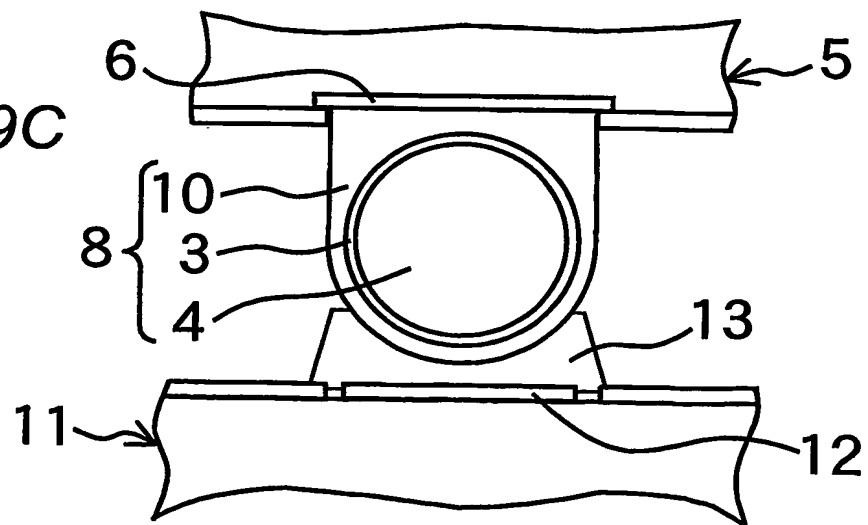
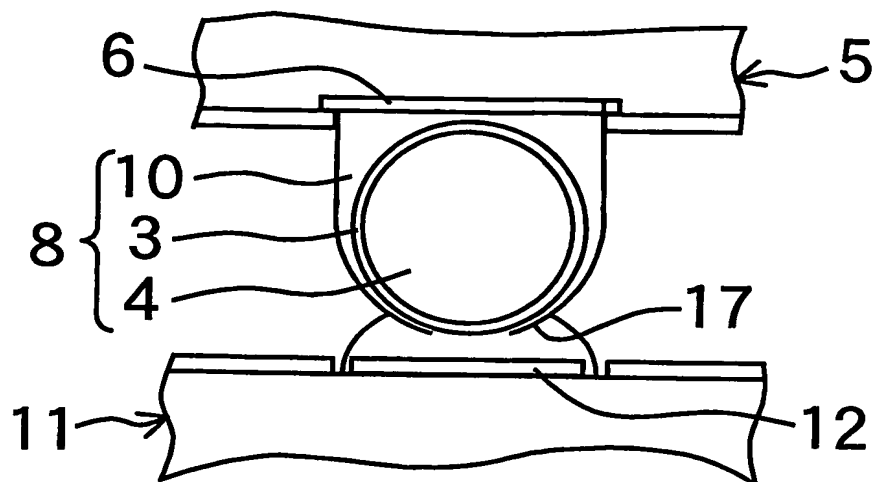
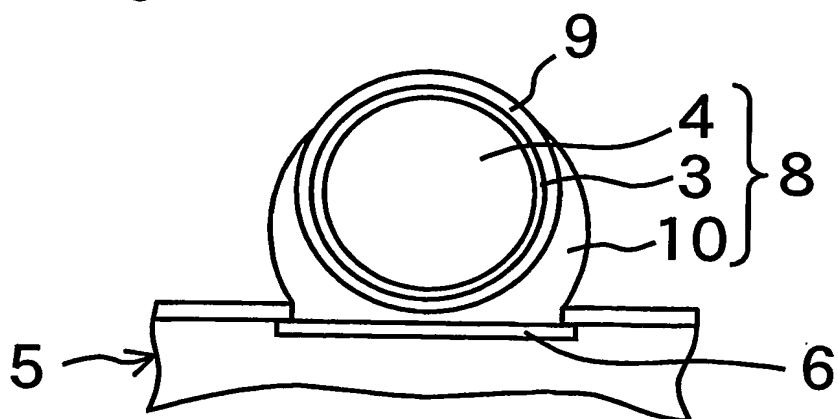


Fig. 10.*Fig. 11*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B5/00, H01L21/60, H05K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B5/00, H01B1/00, H01L21/60, H05K3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-220691 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Full text (Family: none)	1-13, 15-17, 19-21 14, 18, 22
Y A	JP 2002-170427 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 June, 2002 (14.06.02), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-13, 15-17, 19-21 14, 18, 22
Y	JP 2003-1481 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Full text & US 2003/0003011 A1	1-13, 15-17, 19-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 August, 2004 (23.08.04)Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 54-46365 A (NEC Corp.), 12 April, 1979 (12.04.79), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	12, 13, 16, 17, 20, 21
Y	JP 9-134933 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20.05.97), Par. Nos. [0015] to [0020]; Figs. 1 to 2 (Family: none)	12, 13, 16, 17, 20, 21
Y	JP 11-87391 A (Fujitsu Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99),	12, 13, 16, 17, 20, 21
A	Par. Nos. [0039] to [0044]; Figs. 13 to 14 & US 6333554 B1 & US 6344690 B1 & US 2002/0100972 A1	14, 18, 22
Y	JP 11-233682 A (Mitsui High-tec Inc.), 27 August, 1999 (27.08.99),	12, 13, 16, 17, 20, 21
A	Par. Nos. [0018] to [0023]; Fig. 1 (Family: none)	14, 18, 22
A	JP 2003-68145 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 March, 2003 (07.03.03), (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 5/00, H01L21/60, H05K 3/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 5/00, H01B 1/00, H01L21/60, H05K 3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-220691 A(奥野製薬工業株式会社)2001.08.14, 全文(ファミリーなし)	1-13, 15-17, 19-21 14, 18, 22
Y A	JP 2002-170427 A(積水化学工業株式会社)2002.06.14, 全文, 【図1】～【図5】(ファミリーなし)	1-13, 15-17, 19-21 14, 18, 22
Y	JP 2003-1481 A(千住金属工業株式会社)2003.01.08, 全文 & US 2003/0003011 A1	1-13, 15-17, 19-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.08.2004

国際調査報告の発送日

07.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4 X

8 4 1 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 54-46365 A(日本電気株式会社)1979. 04. 12, 全文, 第1-3図(ファミリーなし)	12, 13, 16, 17, 20, 21
Y	JP 9-134933 A(松下電器産業株式会社)1997. 05. 20, 【0015】 ~ 【0020】 , 【図1】 ~ 【図2】 (ファミリーなし)	12, 13, 16, 17, 20, 21
Y	JP 11-87391 A(富士通株式会社)1999. 03. 30, 【0039】 ~ 【0044】 , 【図13】 ~ 【図14】 & US 6333554 B1 & US6344690 B1 & US 2002/0100972 A1	12, 13, 16, 17, 20, 21 14, 18, 22
Y	JP 11-233682 A(株式会社三井ハイテック)1999. 08. 27, 【0018】 ~ 【0023】 , 【図1】 (ファミリーなし)	12, 13, 16, 17, 20, 21 14, 18, 22
A	JP 2003-68145 A(積水化学工業株式会社)2003. 03. 07(ファミリーなし)	1-22